(1) 日本国特許庁 (JP)

/ ⑩特許出願公開 / 昭59—161415

⑩公開特許公報(A)

①Int. Cl.³C 08 F 36/04 8/04 識別記号

庁内整理番号 6681-4 J 7308-4 J ❸公開 昭和59年(1984)9月12日

発明の数 3 審査請求 未請求

(全 8 頁)

❸不飽和ポリマー中の炭素 - 炭素二重結合の水素化方法

②特 顧 昭59-32274

②出 願 昭59(1984)2月22日

優先権主張 ◎1983年2月22日③米国(US)

30468816

@発 明 者 ローソン・ギブソン・ワイドマ

ン

アメリカ合衆国オハイオ州4427 8タルマツジ・ノース・ビレツ ジ・ビユー82

⑪出 願 人 ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニーアメリカ合衆国オハイオ州アクロン・イースト・マーケット・ストリート1144

個代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外4名

明 細 1

1. (発明の名称)

不飽和ポリマー中の炭素 - 炭素二重結合の水素 化方法

2 (停許請求の範囲)

1. 5から100重量をの共役ジェンモノマー単位と95から0重量をのエチレン系不飽和モノマー単位とからつくられる不飽和ポリマーの炭素・炭素二重結合を水素化する方法であつて;(a)ラテックス形態化ある不飽和ポリマーを(1)酸素、空気およびハイドロペーオキサイドから成る群かの選ばれる酸化剤、(2)セドラジンおよびその水和物とから選ばれる酸化剤、並びに(3)金属イオン活性化剤、と混合し、(b)との混合物を0でから反応混合物の還流温度までの温度へ加熱する;ことから成る水素化方法。

2. 不飽和ポリマーがポリイソプレン、ポリプタジエン、ステレン/ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル/ブタジエンコポリマー、ブタジェン/イソプレンコポリマー、イソプレン/イソ

プチレンコポリマーおよび天然ゴムから成る群か ら選ばれる、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

- 3. ラテンクス形態の不飽和ポリマーの優度が 1から70重量をである、特許請求の範囲第1項 に記載の方法。
- 4. 反応温度が20℃から150℃である、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 5. 酸化剤が過酸化水素である、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 6. 金属活性化剤が倒、鉄、コパルト、鉛、ニッケル、銀および傷から成る群から選ばれる金属の塩である、特許請求の範囲第1項に配収の方法。

7. 不飽和ポリマーを(1)酸化剤、(2)還元剤、および(3)金属イオンとしてから反応混合物の遺流温度の温度において混合することから成る、5から100重量がの共役ジェンモノマー単位と95から0重量がのエテレン性不飽和モノマー単位とからつくられる不飽和ポリマーの炭素・炭素二重結合を水業化する方法であつて、水性またはラテックス形態のポリマーを水業化することを特徴とす

特團昭59-161415(2)

る前記水素化方法。

8. 不飽和ポリマーがポリイソプレン、ポリプタジェン、スチレン/プタジェンコポリマー、アクリロニトリル/プタジェンコポリマー、ブタジェン/イソプレンコポリマー、イソプレン/イソプチレンコポリマーおよび天然ゴムから成る群から選ばれる、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

9. ラテンクス形態のポリマー機度が1から70 重量がである、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

10. 反応温度が20℃から150℃である、特許請求の範囲第7項に記載の方法。

11. 酸化剤が過酸化水素である、特許請求の範 囲第7項に配載の方法。

12. 金属塩活性化剤が顕、鉄、コパルト、鉛、 ニッケル、銀および傷から成る群から選ばれる金 属の塩である、特許請求の範囲第7項に記載の方 法。

13. ラテンクス形態の不飽和ポリマーを、(a)(i) ハイドロパーオキサイドから成る群から選ばれる 酸化剤と(2)ヒドラジンおよびその水和物から選ばれる還元剤と混合し、(b)この混合物を 0 でから反応温度の還確温度までの温度へ加熱する、ことから成る;不飽和ポリマーの炭素 - 炭素二重結合の水素化方法。

14. ラテックス形態の不飽和ポリマーの慢度が 1から70重量をである、特許請求の範囲第13 項に記載の方法。

15. 反応温度が20でから150でである、特許 請求の範囲第13項に配象の方法。

る〔発明の詳細な説明〕

技術分野

本発明は不飽和ポリマーの炭素 - 炭素二重結合の水素化方法に関するものである。本発明の方法は酸化性劣化に対するより大きい抵抗性と熱的劣化に対するより大きい抵抗性をもつポリマー物質を提供する。

背 景

ある種の触媒がジェンポリマーの炭素 - 炭素二 重結合の水素化を触媒することは知られている。

白金およびパラジウムのような貴金属は水素化 における触媒としてしばしば用いられる。これら の貴金属は高価であるので、選択的水素化を実施 するときにできる限りの最少量で使用される。

H. J. ハーウッドらによる<u>不飽和ポリマー水素</u> 化用の反応剤としてのジイミド (Die Makromolekulare Chemie, 163, 1-12頁(1973年)]の論文は p-トルエンスルホニルヒドラジンからその場で発生されるジイミドによる各種ブタジエンポリマーおよびポリイソプレンの水素化を開示している。最良の結果は濃厚ポリマー溶液を5倍過剰の p-トルエンスルホニルヒドラジドと一緒に加熱するときに得られた。

L. A. マンゴーおよびR. W. ランツによる、ジイミドによる不飽和ポリマーの水素化 (Die Makrome-lekulare Chemie, 163, 13-36頁 (1973年)) の論文は一連の不飽和ポリマー基体を、芳香族溶剤中の昇湿 (110から 160で) における p-トルエンスルホニルヒドランドの熱分解から形成されるジイミドで均質水素化することを開示している。

米国特許第4337,329号は共役ジェンポリマーの接触水板を開示しており、その場合、改良は多孔質粉状または粒状の担体から成り、白念と周期表の [a, IIa, IIa, IIb] Na, Va, および Va 族の金属から成る群から選ばれる少くとも一つの金属との両者、ゲルマニウムおよびアンチモン、をその

上に粗持した触媒を用いることから成る。

ポリマーの水素化は高度に活性の化学品または 不均質触媒の使用を必要とする技法によって便利 に達成されてきたが、これらの化学品および触媒 は取扱と応用に特徴的な問題をもつていかで、 で、何れの割約もなしにラテックス形型のポッマーをうまく水素化できる工程は現在ポリマー水素 化に用いられている技法に対して有意義で有用い 追加を行うはずである。従来法は、不飽和ポリマーの炭素 - 炭素二重結合が酸化物、還元剤および 一の炭素 - 炭素二重結合が酸化物、還元剤とび 金属活性化剤をラテックス形態のポリマーへ添加 することによつて水素添加される本発明の方法を 暗示または開示していない。

発明の開示

5から100重量がの共役ジェンモノマー単位 と95から0重量がのエチレン性不飽和モノマー 単位とからつくられる不飽和ポリマーの炭素 - 炭 素二重結合を水素化する方法が開示されており、 その方法は、(a)ラテックス形態の不飽和ポリマー を(l)酸素、空気およびハイドロペーオキサイド類 その改良が水性またはラテツクスの形態にあるポリマーを水素化することから成る、5から100 重量系の共役ジェンモノマーと95から0重量系のエチレン性不飽和モノマーとからつくられる不飽和ポリマーの炭素・炭素二重結合を水素化する

から成る群から選ばれる酸化剤、(2)ヒドラジンお

よびその水和物から選ばれる遺元剤、および(3)金

属イオン活性化剤と組合わせ、(10)この混合物を0

じから反応混合物の遺流温度までの温度へ加熱す

また、不飽和ポリマナを(1)酸化剤、(2)還元剤、

および(3)金属イオンと10でから反応混合物の還流

温度までの温度において組合せることかち成り、

る、ことから成る。

方法も開示されている。

さらに、(a) ラテックス形態の不飽和ポリマーを(1) ハイドロペーオキサイド類から成る群から選ばれる酸化剤および(2) ヒドラジンとその水和物から選ばれる還元剤と一緒に組合せ、(b) この混合物を0 でから反応混合物の還流温度までの温度へ加熱

することから成る、不飽和ポリマーの炭素-炭素

二重結合を水素化する方法を開示している。

本発明の方法は極めて活性でありかつポリマーの主領または個額中の炭素 - 炭素二重結合を選択的に水素化できるポリマー水素化手段を提供する。本発明はポリマーをラテックス形態において水素化できこれが従来法において用いた方法論に対する実質的改善であることを決定した。

本発明において有用である不飽和ポリマーは5から100重量がの共役ジェンモノマー単位と95から0重量がのエテレン性不飽和モノマー単位とで構成される。共役ジェンモノマーの特定的な例は1、3・ブタジェン、2、3・ジメテルブタジェン、イソプレンおよび1、3・ペンタジェンであり、エテレン性不飽和モノマーの特定例はアクリロニトリルはよびメタクリロニトリルのような不飽和ニトリル、ステレン、(0・、ロ・、およびロー)アルセルステレンのようなモノビニル芳香族炭化水素、ジイソプロペニルベンゼンのようなジアルケニル芳香族、アクリル酸、メタクリル酸、クロト

ン酸、イタコン酸、マレイン酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プチルアクリレート、 2-エチルヘキシルアクリレート、およびメチル メタクリレートのような不飽和カルボン酸および そのエステル、ビニルビリジン、および酢酸ビニ ルのようなビニルエステル、を含む。

共役ジェンポリマーは乳化電合、溶液 重合また は塊状重合のような何れかの製造方法によつてつ くつたものであり得る。共役ジェンポリマーの特 定的な例はポリインプレン、ポリブタジェン、ス チレン/ブタジェン(ランダムまたはブロック) コポリマー、アクリロニトリル/ブタジェン(ラ ンダムまたはブロック)コポリマー、プタジェン /イソプレンコポリマー、およびイソプレン/イ ソプチレンコポリマーを含む。

ポリマーを水性乳化煮合においてつくり、事的の凝固または有機溶剤の使用なしでラテンクス形態で還元することが好ましい。水素化されるべきポリマーがラテンクス形態にない場合には、既知の技法によつてポリマーを水性環境の中に置かね

∌ 特良昭59-161415(4)

はならない。

ポリマーのラテックス形態はそのままで水素化してよい。ラテックスの機度は1から70重量が、好ましくは1から40重量がの範囲であり得る。 触媒に悪影響を及ぼさない溶剤は何れも少量で存在してよい。

水素化反応は開放または閉鎖容器の中で実施される。反応温度は0℃から300℃、好ましくは20℃から150℃である。100℃より高くない温度が選択的水素化を保証し望ましくない副反応を禁止するために好ましい。圧力容器は必要ではないが、しかし、圧力は大気圧から300~220~000円にあることができる。

ヒドラジンによつて還元される金属イオンまたは金属塩は、ハイドロパーオキサイドを使用する時以外は、本発明の水素添加反応における金属開始剤として必要とされる。 L. F. アウドリースおよび B. A. オッグによる評価、 ヒドラジンの化学、 (ニューヨーク州ニューヨークのジョン・ワイリー・アンド・サン社、1951年) は多くの金属イ

オンがヒドラジンと反応し、反応条件に応じて低 原子価状態または金属そのものへ還元されること を示している。次のリストはイオンまたは塩がヒ ドラジンと反応し、従つて本発明において有用で ある金属の代表的なものである。

アンチモン

武 素

ピスマス

セリウム

1 D A

コバルト

銿

4

鉄

マンガン

水銀

モリブデン

ニッケル

オスミウム

パラジウム

白 金

ポロニウム

セレン

鐉

テルル

錫

パナジダム

本発明において有用である酸化剤は酸素、空気および過酸化水素である。その他の酸化剤は商業的に入手できるハイドロパーオキサイド類から選んでよい。代表的なハイドロパーオキサイドはキュミルハイドロパーオキサイド、ローメンタンハイドロパーオキサイドなどである。ヒドラジンを酸化することが知られているその他の商業的に入手できる酸化剤は、疾素、疾素酸イオン、などである。

実施例 34 から、ハイドロパーオキサイド、特 $\mathrm{K}\,\mathrm{H}_2\mathrm{O}_{2_1}$ は金属開始剤の存在を必要としないが、

しかし、金属開始剤の使用はハイドロパーオキサ イドを使用するときに本発明の方法を妨害しない。

水素化されたポリマーは優れた耐候性、オゾン 抵抗性、 熱抵抗性および低温気候抵抗性をもち、 広い範囲の分野において使用できる。

本発明の方法はまたポリマーが大したゲル形成 もおこさずに水素添加されるという点において従 来法より優れた明確な利点をもつており、更に従 来法は環境的に安全でない副生成物を生ずるが、 本発明の方法はこれを生じない。

以下の実施例は本発明をより具体的に解説するものである。

突施例 1

上部開放の1とガラス反応器にテフロン被覆の 磁気攪拌棒、温度計、ガス分散管、および反応温 度を保つための加熱面を取付けた。反応器へ200 起のニトリループタジェンゴム(NBR)ラテック スを装填した。このNBRラテックスは29多の固 体を含み、これは約0.5 モルのゴムに当る。ゴム はもし必要ならば、重合された、あるいは「組込

特開昭59-161415(5)

まれた! (build-in) 酸化防止剤を含んでいても よい。金属開始剤を次にガラス反応器の中へ少量 (0.18 CuSO4) 装塡し、続いて1008(2.0モル) のヒドラジン水和物を装填した。但し、無水ヒド ラジンも作用できる。空気を撹拌中のラテツクス 混合物の中へ分散管を通じて870歳/分で注入し 熱を加えて反応温度を60℃へ上昇させた。この 系に対して化学的に不活性である頂泡剤がラテツ クスの性質と種類に応じてしばしば必要になるが 必ずしも必要なものではない。この実施例におい ては、ナルコ2273硝泡剤を必要に応じて3時 間にわたつて演状で添加し、これは11滴に及ん だ。温度と提拌速度はまたラテックスの泡を制御 するのに必要とする消泡剤量に影響をもつ。3時 間の反応時間後、ラテツクスを熱評過して金属開 始剤を除いた。严過ラテンクスの一部を凝固させ 還元度の分析のために乾燥した。本実施例におい ては、約5㎡のラテックスを50㎡のインプロパ ノールで以て凝固させ50~6.0℃で4時間浴乾 傑を行なつた。この乾燥ゴムを核磁気共鳴 (NMR) 分光分析によるプロトン分析のために重水素クロロホルムの中で溶解し、その場合、オレフイン部分対脂肪族部分の比がポリマー水素化度を測定するのに使用される。本実施例において、非水素化ゴムと比べたこの部分比は大気圧下におけるこのNBRの77多の還元を示した。赤外分光分析はニトリル吸収帯の持続を示し、アミン形成を示さなかつた。

夹焙例 2.

実施例1の反応条件を繰返したが、但し、ヒドラジン水和物対NBRのモル比を509のヒドラジン水和物を使用することによつて2対1へ下げた。 炭素-炭素二重結合の還元度は74%であつた。 実施例 3.

実施例2の反応条件を繰返したが、但し、反応 強度を80℃へ上げた。分析では76%のオレフ イン還元を示した。

夹施例 4.

実施例3の反応条件を繰平したが、但し、ヒドラジン対NBRの2対1のモル比を無水ヒドラジ

ンの添加によつて達成した。このゴムは分析によって示される通り77まだけ還元された。

実施例 5.

実施例1の反応条件を繰返したが、但し空気流を490ml/分に維持した。分析結果はゴムが73%だけ還元されたことを示した。

実施例 ム

実施例1の反応条件を繰返したが、但し、反応 温度を80℃に保つた。ゴムは83%だけ還元された。

<u> 突施例 7.</u>

実施例6の反応条件を繰返したが、但し、ヒドラシン対ゴムのモル比を3:1に減らした。分析値はゴムが82g水業化されたことを示した。

実施例 8.

実施例7の条件を繰返したが、但し、反応時間の関節によつて各種段階の水素化が達成され得る ことを示すために5 型の液を採取した。次の表は 各液を分析することによつて得た結果を示している。

反応時間 (時間)	NMR によるオレフイン還元多
0.5	49
1.0	<i>∱</i> 57
1.5	67
يُونِ 2.0	<i>į</i> 71 .
2.5	80
3.0	8 2

とのようにして、一連の部分遺元ゴムを単に反応時間、温度、ヒドラジン比、空気流、などを変えることによつてつくることができた。

実施例 9.

上部開放の1 Lのガラス反応器にテフロン被覆 磁気攪拌棒、温度計、ガス分散管および反応温度 維持のための加熱面を取付けた。この反応器へ 300gのPBR(ポリプタジェンラテックス)を 装填した。ポリプタジェンラテックスは19%の 固体を含み、これは約1.0 モルのゴムに当る。少量の金属開始剤(CuSO4)を反応器へ装填し(0.1g)、続いて75g(15モル)のヒドラジン水和 物を装填した。空気を攪拌中の反応混合物の中へ

特面的59-161415(6)

分数管を通じて870 ml/分で注べし、反応器を80 でへ加熱した。消泡剤(ナルコ2273)を起泡抑 割を必要とするときに消状で添加した。3時間の 反応時間にわたつて添加した消泡剤の合計重量は 0.079であつた。 ラデックスを熱評遇して全属 開始剤を除いた。 評過したラデックスの一部を過 剤のイソプロペノール中で凝固させて浴乾燥した。 このゴムをプロトン分析のために重水素クロロボ ルム中に溶解した。 脂肪族部分対オレフイン部分 の比較は30多のオレフイン還元を示した。

突施例 10.

実施例9の反応条件を繰返したが、但し、ヒドラジン水和物の量を100%(2.0モル)へ増加した。ゴムの分析は42%のオレフイン還元を示した。

实施.何 <u>1.1</u>

反応を実施例10の条件下で実施したが、但し、 反応温度を90でへ上げた。 ゴムの分析はオレフ イン転化が41%に留まつていることを示した。 実施例 12.

突趋例 17.

反応を実施例16の条件下で実施したが、但し、 ヒドラジン水和物の量を75g(1.5モル)へ減ら し、ラテックスを150gへ減らした。オレフイン 還元量は54gであることを示した。

実施例 18.

反応を実施例16の条件下で実施したが、但し、 添加水の量を300gへ増し、ラテックスを150 gへ被らした。このゴムの分析は68gのオレフ イン還元を示した。

実施例 19.

実施例12の反応条件に従ったが、但し、ラデックスの量を150ずへ減らし、150ずの水を添加した。ゴムの分析は45ずのオレフイン還元を示した。

- 実施例 20.

上部開放の12のガラス反応器にテフロン被覆 磁気振控棒、温度計、ガス分散管、反応温度維持 のための加熱面を取付けた。反応器に200㎡の SBR(スチレン/ブタジェン)ラテックスを装填 反応を実施例9の条件下で実施したが、但し、 ヒドラジン水和物の量を1509(30モル)へ増 した。分析は45多のオレフィン意元を示した。 実施例 13

反応を実施例12の条件下で実施したが、但し、 金属開始剤の量を2倍にした。分析値は実施例 12において得られた結果よりオレフイン還元の 増加を示さなかつた。

実施例 14.

反応を実施例12の条件下で実施したが、但し、 金属開始剤の量を半分に減らした。オレフイン選 元の量は379であつた。

実施例 15.

実施例12の反応条件を繰返したが、但し、反 応温度70℃に維持した。分析は30%のオレフ イン還元を示した。

実施例 16

実施例12の反応条件を繰返したが、但し、反 応混合物を150㎡の水で箱駅した。分析は62% のオレフイン還元を示した。

したが、これは20g固形分であり、 1.0モル以 下のゴムを扱わす。 CuSO4 金属開始剤(0.19) を添加し、次いで75gのヒドラジン水和勧(15 モル)を添加した。 空気を混合中の反応混合物の 中へ分散管を通じて870㎡/分で在入し、反応器 を80℃へ加熱した。ナルコ2273硝泡剤を必要 化応じて商状で添加した。 反応時間3時間にわた つて添加した消泡剤の合計量は0.10%であつた。 ラテックスを熱デ通して金属開始剤を除去した。 **严遇したラテックスの一部を過剰のイソプロペノ** ール中で展園させ浴乾燥した。このゴムをプロト ン分析のために重水業クロロホルムの中に密解し た。脂肪族部分対オレフイン部分の比較は65g のオレフイン環元を示した。この反応を二回繰返 し、両実験ともに62気のオレフィン還元が観察 された。

実施例 21

実施例20の皮応条件を繰返したが、但し、ヒ ドラジン水和物の量を100%(40モル)へ増し た。分析は69%のオレフイン最元を示した。

実施例 22

反応を実施例1の条件下で実施したが、但し、 天然ゴム(NR)ラテックスを次の条件下で使用 した。このNRラテックスは固形分が62多であ り、提择を容易にするために翻訳した。50㎡の NRラテックスを150㎡の水とともに反応容器の 中へ萎塡し、次いで0.19の GuSO4 開始剤および 759のヒドラジン水和物を装塡した。 空気をこ の反応温合物中へ87㎡/分で注入し、反応器を 90℃へ加熱した。3時間の反応中に添加したナ ルコ2273 荷泡剤合計量は0.149であつた。ゴ ムの仕上げと分析は20多のオレフイン還元を示 した。

実施例 23

実施例22の反応条件を繰返したが、但し、70 配のラテックスを130配の水と一緒に反応器へ 装填した。分析は26%のオレフィン還元を示し た。

突施例 24.

実施例23の反応条件を繰返したが、但し、反

実施例 28.

実施例26の反応条件を繰返したが、但し、モルホリンを諮削として用いた。 ゴムはすべて完全 に不器となりゲル化した。

実施例 29.

実施例28の反応条件を繰返したが、但し、50 での反応温度を用いた。分析は20%のオレフイン還元を示した。

実施例 30.

実施例26の反応条件を繰返したが、但し、テトラヒドロフラン (TRF)を50℃で溶剤として用いた。30多のオレフイン還元が観察された。

実施例 31.

反応を実施例1の条件下で実施したが、但し、 過酸化水素を酸化剤として用いた。ガラス反応器 に200㎡(約0.5 モル)のNBRラテックス、0.10 gのCuSO4 開始剤、およびア5g(1.5 モル)のヒ ドラジン水和物を装填した。反応混合物は30g の過酸化水素を量温で摘状で添加しながら攪拌し た。との反応の発熱的性質は反応混合物を50特島昭59-161415(ア)

応混合物を100でへ3^が時間加熱した。分析はオレフィン二重結合の274流元を示した。

夹焙例 25.

実施例1の反応条件を繰返したが、但し、NBRラテンクスを反応器へ添加する前にピリジン中に 密解した。12㎡のNBRラテンクスを200㎡の ピリジンに密解し、反応器へ装填し、次いで12 タのヒドラジン水和物および0.19の CuSO4 開始 刺を装填した。仕上げと分析は82%のオレフイ ン選元を示した。

夹施例 26.

反応を実施例25の条件下で実施したが、但し、 ジグリム(ジエチレングリコールジメチルエーデ ル)を密剤として使用した。分析はまた82%の オレフィン環元を示した。

夹施例 27.

実施例26の反応条件を繰返したが、但し、セロソルブ(2-エトキシエタノール)アセテートを 溶剤として使用した。分析は50gのオレフイン 最元を示した。

-55℃へ急速に温度を上げた。 反応温度は過酸化水素の滴速度を調節することによつて50-55℃へ保つた。 30多過酸化水素の合計549を2時間半の反応時間の間に添加した。これは約0.5 モルの過酸化水素にあたる。 反応混合物のアリコート (約2 ㎡)を半時間毎に採取し、凝固させ、乾燥し、NMRによつて分析した。 次の接はオレフィン還元量が添加酸化剤量によつて調節できることを示している。

造元時間 (時間)	添加通酸化水素の 合計量(g)	NMR による オレフイン還元 s
0.5	1 0	18
1.0	19	2 2
1.5	2 8	2 4
2.0	3 ² 9	3 3
2.5	5 4·	4 7

追加する過酸化水素はオンフィン二重結合のより 多くの還元を与える。

実施例 32.

反応を実施例25の条件下で実施したが、但し、

特爾昭59-161415 (8)

ヒドラジン、金属開始剤および空気の反応はNBR ラテックス・ピリジン溶液から隔離されていた。 2個の500㎡のガラス反応器を相互に近接して 設備して酸化されたヒドラジン溶液をNBR溶液 へ移すことを容易にした。第一反応器 (A) は.200 型のピリジン中に溶解した12型のNBR ラテツク スを含み、これを撹拌しながら60℃へ加熱した。 第二反応器 (B) は 200世のピリジン中に溶解し た12gのヒドラジン水和物、 Q.1gの CuSO。 閉 始剤および空気分散管を含んでいた。反応器Bを 45℃へ攪拌しながら加熱し空気を反応混合物中 へ870ml/分で分散させる。 反応器Bに空気を15 分間分散注入後、この溶液の25㎡のアリコート を迅速に反応器Aへ移し、これを60℃で提拌し ながら保つた。25㎡のアリコートを15分毎に 反応器 B が空になるまで移した。反応器 A の内容 物を継続的に60℃で合計3時間の反応時間の間

攪拌した。とのNBRの仕上げと分析はオレフイ

実施例 33.

ン還元を全く示さなかつた。

反応を実施例1の条件下で実施したが、但し、 金属開始剤を反応から外し、系を90でへ3時間 加熱した。NMR分析は分析法の実験誤差内で図 むべき還元を示さなかつた。

いくつかの代表的な具体化と詳細を本発明解説 の目的で示してきたが、当業熟練者にとつては、 各種の変更および修正を本発明の領域から外れる ことなしになし得ることは明らかである。

特許出版人 ザ・グンドイヤー・タイヤ・アンド・ ョスー・カンパニー

代理人 弁理士 協 钱 恭 三度間 (外4名)

反応を実施例31の条件で実施したが、但し、0.190 Fe SO $_4$ を全属開始剤として添加した。30 多の過酸化水素109 を半時間毎に(商状で)合計で509 H $_2$ O $_2$ を添加した2 時間半の反応時間の後に、混合物を仕上げ処理し、NMR 分析はオレフィン結合の54 第0 還元を示した。

突施例 34.

反応を実施例 31 の条件下で実施したが、但し、 全属開始剤を反応混合物へ装塡しなかつた。30 多の過酸化水素の 10 9 を半時間毎に(演状で) 合計で 70 9 の H_2O_2 を添加して 3 時間半の反応 時間後に、混合物を仕上げ処理し、 NMR 分析は オレフィン二重結合の 66 9 の還元を示した。 実施例 35.

反応を実施例1の条件下で実施したが、但し、 金属開始剤は反応から外した。60℃で3時間の 反応後において、ラテツクスゴムを凝固し、仕上 げ処理して乾燥した。このNBRゴムのNMR分析 はオレフイン還元を全く示さなかつた。

144

実施例 36

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.